N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 10201

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

la THESE présentée

en vue de l'obtention

du grade de DOCTEUR ès SCIENCES

à l'Université Pierre et Marie Curie

Paris 6

par Mlle Annie GOYPIRON

Sujet de la thèse : Etude par Spectrométrie Infrarouge et Raman de l'Acide Sulfurique et de Quelques Dérivés

soutenue le 29 septembre 1976

devant le jury composé de :

M. J. P. MATHIEU Président

Mme P. HERPIN
Mlle M. L. JOSIEN
M. A. NOVAK
M. A. POTIER
Mme J. de VILLEPIN

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 10201

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

la THESE présentée

en vue de l'obtention

du grade de DOCTEUR ès SCIENCES

à l'Université Pierre et Marie Curie

Paris 6

par Mlle Annie GOYPIRON

Sujet de la thèse : Etude par Spectrométrie Infrarouge et Raman de l'Acide Sulfurique et de Quelques Dérivés

soutenue le 1976

devant le jury composé de :

M. J.P. MATHIEU Président

Mme P. HERPIN
Mlle M.L. JOSIEN
M. A. NOVAK
M. A. POTIER
Mme J. de VILLEPIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

https://archive.org/details/IA41548118_0009

Spectrochimica Acta, Vol. 31A, pp. 805 to 818. Pergamon Press, 1975. Printed in Northern Ireland

Spectres de vibration des acides H_2SO_4 et D_2SO_4 à l'état cristallisé

A. Goypiron, J. de Villepin et A. Novak
Laboratoire de Chimie Physique du CNRS, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

(*Received* 22 *May* 1974)

Abstract—The infrared and Raman spectra (4000–50 cm^{-1}) of crystalline H_2SO_4 and D_2SO_4 have been investigated at various temperatures. Infrared dichroïsm of oriented films of these compounds at 90°K has been studied in 4000–200 cm^{-1} region. An assignment for all 15 intramolecular fundamentals is given. Correlation field splitting is observed for most vibrations. All the six librations R′, corresponding to hydrogen bond vibrations, have been identified. The spectroscopic and X-ray data concerning the crystalline structure and the hydrogen bonding are compared. The OH stretching band-width is discussed.

Introduction

L'étude de l'acide sulfurique se situe dans le cadre de recherches sur les cristaux moléculaires contenant des liaisons hydrogène. Les buts principaux de ce travail sont, d'une part, de proposer une attribution détaillée des vibrations internes et externes de l'acide sulfurique à l'état cristallisé et, d'autre part, de préciser la structure notamment le choix du groupe spatial ainsi que la force et le type de la liaison hydrogène dans ce cristal.

Dans ce mémoire, nous présentons les spectres infrarouge et Raman des cristaux H_2SO_4 et D_2SO_4, entre 4000 et 50 cm^{-1}, à diverses températures allant jusqu'à 30°K. Les seuls travaux spectroscopiques antérieurs, relatifs à ces cristaux, concernent les spectres infrarouge, entre 3600 et 300 cm^{-1}, et une attribution des vibrations intramoléculaires [1, 2]. Il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée Raman.

Conditions Experimentales

Nous avons mis au point une méthode de préparation reproductible des acides purs [3].

Pour l'étude infrarouge à 90°K, la cristallisation de films très minces de liquide s'effectuait dans une cellule à froid classique refroidie par de l'azote liquide. Pour l'étude Raman à 90°K, les cristaux étaient obtenus dans un cryostat Coderg en refroidissant, par une circulation d'azote liquide, le tube en verre scellé contenant l'acide liquide. Les mesures à 30°K ont été faites dans un appareillage, modèle "Cryodyne," construit par la "Cryogenic Technology Inc." et fonctionnant à l'hélium en circuit scellé.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés, entre 4000 et 200 cm^{-1}, sur des appareils Perkin–Elmer 225 et 180 en utilisant des faces en silicium, AgBr ou AgCl et, entre 200 et 50 cm^{-1}, sur un appareil Beckman IR 11, les faces étant en silicium, polyéthylène ou téflon. Le dichroïsme des cristaux orientés a été étudié grâce à un polariseur Perkin–Elmer à grille d'or sur support en AgBr.

---

[1] P. A. Giguere et R. Savoie, *Can. J. Chem.* **38**, 2467 (1960).
[2] P. A. Giguere et R. Savoie, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 287 (1963).
[3] A. Goypiron et J. de Villepin, à paraître.

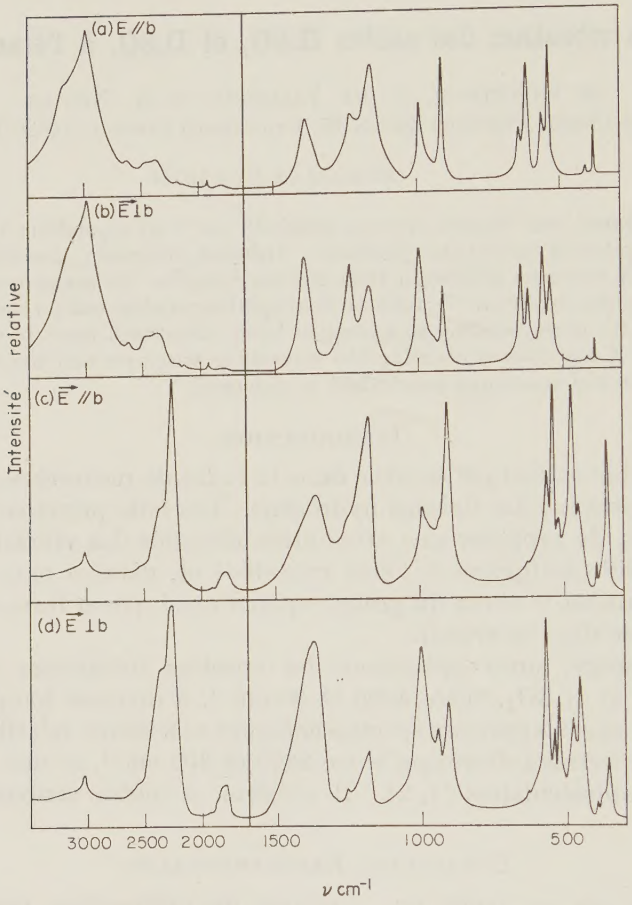

Fig. 1. Spectres infrarouge, à 90°K, de cristaux orientés avec la face (001) développée de l'acide H_2SO_4: (a) $\vec{E} \parallel b$; (b) $\vec{E} \perp b$ et de l'acide D_2SO_4: (c) $\vec{E} \parallel b$; (d) $\vec{E} \perp b$.

Les spectres Raman étaient enregistrés sur un appareil Coderg, modèle PHO, équipé d'un laser CRL 52 à argon ionisé dont la raie excitatrice a une puissance de 1,2W.

RESULTATS

Les spectres infrarouge (région 3500–300 cm^{-1}) de cristaux orientés des acides H_2SO_4 et D_2SO_4, à 90°K en lumière polarisée, sont reproduits dans la Fig. 1. La Fig. 2 réunit les spectres Raman des deux acides cristallisés à 90°K entre 1500 et 300 cm^{-1}. Les spectres infrarouge et Raman de l'acide H_2SO_4 à 90°K dans le domaine des basses fréquences (200–50 cm^{-1}) sont représentés dans la Fig. 3. Les fréquences, la polarisation infrarouge, les intensités relatives des bandes, les rapports isotopiques et l'attribution proposée sont rassemblés dans le Tableau 2.

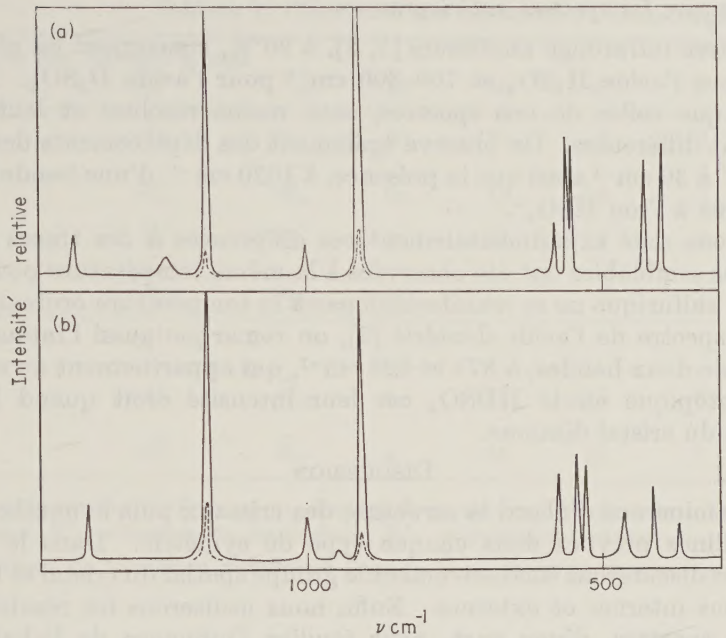

Fig. 2. Spectres Raman (a) de l'acide H_2SO_4; (b) de l'acide D_2SO_4 cristallisés à 90°K.

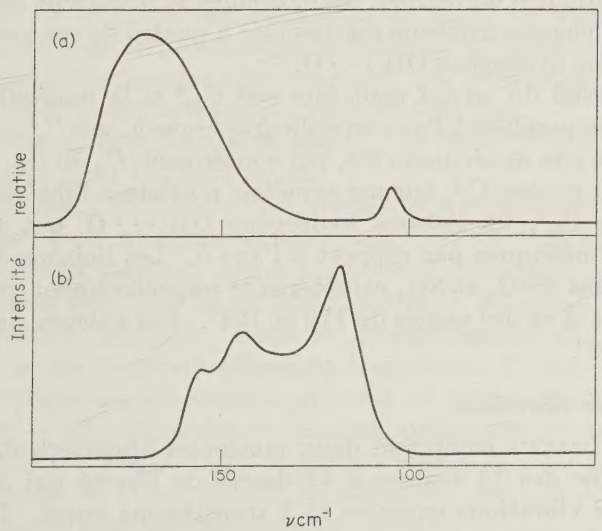

Fig. 3. Spectres (a) infrarouge et (b) Raman de l'acide H_2SO_4 cristallisé à 90°K.

Comparaison avec les spectres antérieurs

Les spectres infrarouge antérieurs [1, 2], à 90°K, concernent les régions 3500–300 cm^{-1} pour l'acide H_2SO_4 et 700–300 cm^{-1} pour l'acide D_2SO_4. Les bandes, plus larges que celles de nos spectres, sont moins résolues et leurs intensités relatives sont différentes. On observe également des déplacements des fréquences allant jusqu' à 30 cm^{-1} ainsi que la présence, à 1030 cm^{-1}, d'une bande supplémentaire attribuée à l'ion HSO_4^-.

Nous avons relié expérimentalement ces différences à des traces d'eau. Des modifications semblables ont été observées à la même température pour des traces d'anhydride sulfurique ne se manifestant pas à la température ordinaire.

Dans le spectre de l'acide deutérié [2], on remarque aussi l'intensité relative importante de deux bandes, à 371 et 628 cm^{-1}, qui appartiennent au spectre de la molécule isotopique mixte $HDSO_4$ car leur intensité croît quand le taux de deutériation du cristal diminue.

DISCUSSION

Nous examinerons d'abord la structure des cristaux puis le nombre des vibrations cristallines prévues dans chaque type de symétrie. Dans le paragraphe suivant, nous discuterons successivement le groupe spatial du cristal et l'attribution des vibrations internes et externes. Enfin nous utiliserons les résultats de cette analyse des spectres, d'une part, pour étudier l'influence de l'abaissement de symétrie du tétraèdre SO_4 sur son spectre de vibration et, d'autre part, pour relier les différents paramètres caractérisant les liaisons hydrogène de l'acide sulfurique cristallisé.

I—Structure des cristaux [4]

Le cristal d'acide sulfurique à 110°K est monoclinique avec quatre molécules par maille et une organisation générale en feuillets parallèles au plan ab. Un plan de glissement ac relie les molécules appartenant à deux feuillets contigus. A l'intérieur d'un feuillet, les molécules se déduisent les unes des autres par translation et chaque molécule est associée à quatre de ses voisines par l'intermédiaire de liaisons hydrogène OH · · · O.

Le groupe spatial du cristal peut être soit C_{2h}^6 si la molécule admet un axe binaire de symétrie parallèle à l'axe cristallographique b, soit C_s^4 si cet axe n'existe pas. Le groupe de site moléculaire est, par conséquent, C_2 ou C_1.

Dans le cas du groupe C_s^4, aucune symétrie n'existe à l'intérieur d'un feuillet. Dans l'hypothèse C_{2h}^6, les liaisons hydrogène OH · · · O ont une longueur de 2,62 Å et sont symétriques par rapport à l'axe b. Les liaisons du tétraèdre SO_4 forment deux paires S=O_2 et SO_2 caractérisées respectivement par des distances SO de 1,43 et 1,54 Å et des angles de 119 et 104°. Les valeurs des angles O=SO sont de 106 et 110°.

II—Classement des vibrations

La maille de Bravais comprend deux molécules appartenant à deux feuillets voisins. L'ensemble des 14 atomes a 42 degrés de liberté qui se divisent en 30 modes internes, 9 vibrations externes et 3 translations pures. La répartition de

Tableau 1. Classement des vibrations du cristal H_2SO_4

Groupe de site C_2	Groupe spatial C_{2h}^6	i.r.	R	n	n_i	T	T'	R'
A	A_g	in	a	10	8	0	1	1
	A_u	$\vec{M}_b$	in	10	8	1	0	1
B	B_g	in	a	11	7	0	2	2
	B_u	$\vec{M}_{ac}$	in	11	7	2	0	2
C_1	C_s^4							
A	A'	$\vec{M}_{ac}$	a	21	15	2	1	3
	A''	$\vec{M}_b$	a	21	15	1	2	3

i.r.: infrarouge, R: Raman, n: nombre de modes, n_i: nombre de vibrations internes, T: translation, T': vibration de translation, R': vibration de rotation, in: inactive, a: active, $\vec{M}_b$: moment de transition parallèle à l'axe b, $\vec{M}_{ac}$: moment de transition perpendiculaire à l'axe b.

ces mouvements entre les différentes classes de symétrie et les règles de sélection propres à chacun des deux groupes spatiaux possibles sont données dans le Tableau 1.

A—Vibrations internes. Si la molécule H_2SO_4 occupe un site C_2, ses quinze modes normaux répartis en $8A + 7B$, peuvent être décrits, dans l'approximation des vibrations de groupe, de la façon suivante:

Type A: ν_sOH, δ_sOH, γ_sOH, ν_sS=O_2, $\nu_s SO_2$, δS=O_2, δSO_2, torsion

Type B: ν_aOH, δ_aOH, γ_aOH, ν_aS=O_2, $\nu_a SO_2$, rS=O_2 (wSO_2), rSO_2(wS=O_2)

Les types de symétrie des vibrations du squelette dans la symétrie C_{2v} de la molécule isolée sont indiqués dans le Tableau 3. Cette symétrie plus élevée ne peut être considérée pour les vibrateurs OH qui, dans le cristal, ne sont pas dans le plan SO_2 mais en position trans par rapport à ce plan.

Dans le cas de la symétrie de site C_1, les descriptions précédentes sont plus approximatives mais toujours utiles.

Pour le cristal, l'analyse vibrationnelle du groupe facteur C_{2h} laisse prévoir que chaque mode (A ou B) éclate en deux composantes dont l'une est active en infrarouge et l'autre en Raman. Dans le groupe C_s, chaque mode A donne deux composantes, toutes deux actives en infrarouge et en Raman (Tableau 1).

B—Vibrations externes. Dans le groupe spatial C_{2h}^6, trois vibrations de rotation R' et les trois vibrations de translation T' sont du type g tandis que trois autres vibrations de rotation R' sont du type u; on attend donc six bandes Raman ($2A_g + 4B_g$) et, à des fréquences différentes des premières, trois bandes infrarouge ($1A_u + 2B_u$). Dans le groupe spatial C_s^4, les modes R' et T' ($4A' + 5A''$), tous actifs en absorption et en diffusion, peuvent donner naissance à neuf bandes Raman et neuf bandes infrarouge dont les fréquences coïncident (Tableau 1).

Tableau 2. Spectres de vibration des cristaux H_2SO_4 et D_2SO_4

H_2SO_4			Attribution	Rapport isotopique 90°K	D_2SO_4		
Infrarouge		Raman			Raman	Infrarouge	
Non orienté 230°K	Orienté (001) 90°K*† Polarisation‡	Non orienté 90°K			Non orienté 90°K	Orienté (001) 90°K*§ Polarisation‡	Non orienté 30°K
	3092(F) σ		B_u ν_aOH	1,299		2380(mF) σ	2374
3040		2986 f	A_g ν_sOH	1,318	2266m		
	2980(TF) π		A_u	1,318		2260(TF) π	2252
1393	1394(F) σ		B_u ν_aS=O_2	1,020		1367(F) σ	1364
		1393 mf	B_g	1,018	1368m		
1228	1238(F) σ		B_u δ_aOH	1,314		942(m) σ	948
		1237 f	B_g	1,308	946 tf		
		1170 F	A_g ν_sS=O_2	0,996	1175 TF		
1166	1169(F) π		A_u	0,992		1179(F) π	1180
		1002 mf	B_g	1	1002 m		
991	995(F) σ		B_u $\nu_a SO_2$	1		995(F) σ	1000
911	915(F) π		A_u	1,008		908(F) π	904
		914 TF	A_g $\nu_s SO_2$	1,008	907 F		
638	647(F) σ		B_u γ_aOH	1,425		454(mF) σ	458
		631 tf	γOH	1,366	462 m		
613	620(F) π		$A_u\gamma_s$OH	1,294		479(m) π	483
		579 mf	B_g rS=O_2	1,007	575 m		
570	570(F) σ		B_u	1,002		569(F) σ	569
	559 σ		B_u $r SO_2$	1,058		528(m) σ	530
		558 m	B_g	1,057	528 m		
		552 m	A_g δS=O_2	1,013	545 m		
545	545(F) π		A_u	1,004		543(F) π	543
		430 m	A_g torsion	1,044	412 m		
	415(f) π		A_u	1,048		396(f) π	400
		398 m	A_g δSO_2	1,078	369 m		
	388(m) π		A_u	1,078		360(mF)π	361
	170(TF)		B_u R'	1,024		166(TF)	
		155 mf	R'	1,033	150 mf		
		145 mf	R'	1,014	143 mf		
		118 mf	R'	1,017	116 mf		
	105(f)		B_uR'	1,019		103(f)	

* Les intensités relatives, indiquées entre parenthèses, sont celles des bandes dans le spectre du cristal en Lumière naturelle.

† Fréquences des bandes de combinaison: 3150, 2630 (ν_aS=O_2 + δOH), vers 2410 (2δOH, δOH + ν_sS=O_2, ν_aS=O_2 + $\nu_a SO_2$, 2ν_sS=O_2), 2194, 2147, 1930 et 1790 cm^{-1}.

‡ Pour une bande π, le moment de transition est paralèlle à l'axe b du cristal. Pour une bande σ, le moment de transition est perpendiculaire à cet axe.

§ Fréquences des bandes de combinaison: 3075, 2560, 1930, vers 1820 ($\nu_s SO_2$ + δOD, ν_aS=O_2 + γOD, 2$\nu_s SO_2$).

Fréquences des vibrations découplées du cristal isotopique mixte contenant environ 5% H_2SO_4 et 95% D_2SO_4 à 90°K: 3030 (νOH), 1247 (δOH), 633 (γOH) et 374 cm^{-1} (δSO_2).

Fréquences des vibrations découplées du cristal isotopique mixte contenant environ 95% H_2SO_4 et 5% D_2SO_4 à 90°K: 2282 cm^{-1} (νOD) et 468 cm^{-1} (γOD).

III—Analyse des spectres

A—Groupe spatial du cristal. Les données cristallographiques [4] ne permettent pas de préciser si le groupe spatial du cristal est C_{2h}^6 ou C_s^4. Nous allons donc essayer de choisir entre ces deux groupes grâce aux spectres de vibration du cristal.

Dans la région des vibrations externes (Fig. 3), aucune des deux fréquences infrarouge ne coïncide avec l'une des trois fréquences Raman. De même, dans le domaine des vibrations internes, les fréquences infrarouge et Raman ne coïncident

[4] C. PASCARD-BILLY, *Acta Cryst.* **18**, 829 (1964).

Tableau 3. Corrélation entre les fréquences de vibration du squelette SO_4 de l'acide sulfurique et celles de l'ion SO_4^{2-}

Cristal d'acide sulfurique SO_4 (symétrie approchée C_{2v})			Cristal de sulfate de potassium SO_4^{2-} (symétrie approchée T_d)		
Vibration	Type de symétrie	Fréquence*	Vibration	Type de symétrie	Fréquence*
$\nu_a S{=}O_2$	B_2	1393			
$\nu_s S{=}O_2$	A_1	1169	ν_3	F_2	1128
$\nu_a SO_2$	B_1	998			
$\nu_s SO_2$	A_1	914	ν_1	A_1	989
$r S{=}O_2$	B_2	574			
$r SO_2$	B_1	558	ν_4	F_2	619
$\delta S{=}O_2$	A_1	548			
torsion	A_2	422			
			ν_2	E	468
δSO_2	A_1	393			

* Moyenne des fréquences des composantes cristallines correspondantes.

généralement pas (Fig. 1 et 2, Tableau 2) et les écarts observés sont de 6 à 15 cm^{-1} pour la plupart des vibrations. Aucune des bandes n'est dédoublée, ni dans les spectres Raman malgré la finesse des bandes, ni dans les spectres infrarouge en lumière polarisée, il existe donc une seule composante cristalline par vibration moléculaire. Ces données sont favorables à l'existence de centres de symétrie dans le cristal et le groupe spatial est donc C_{2h}^6 et non pas C_s^4.

En outre, l'existence, dans les spectres de cristaux isotopiques mixtes, d'une seule bande νOH découplée correspondant à une seule distance OH indique l'équivalence des liaisons OH dans le cristal comme l'exige la symétrie du groupe C_{2h}^6. Par contre, le groupe spatial C_s^4 implique deux liaisons hydrogène différentes.

B—Vibrations intramoléculaires. L'analyse vibrationnelle du groupe facteur C_{2h} permet de représenter les vibrations internes par $8A_g + 8A_u + 7B_g + 7B_u$. L'un des principaux critères d'attribution utilisés est la polarisation infrarouge des bandes déterminée grâce aux spectres de cristaux orientés des acides H_2SO_4 et D_2SO_4 en lumière polarisée. Rappelons que les moments de transition des vibrations de symétrie A_u, issues du type moléculaire A, sont parallèles à l'axe b tandis que ceux des vibrations de symétrie B_u, issues du type moléculaire B, sont contenus dans le plan ac.

Nous avons vérifié expérimentalement que la face développée des cristaux contenait l'axe cristallographique b, ainsi que le laissait prévoir l'organisation du cristal en feuillets parallèles au plan ab. Les bandes se sont classées en deux séries π et σ suivant l'orientation du vecteur électrique qui rendait leur intensité maximale. Chaque série a été reliée à l'un des types de symétrie A_u ou B_u en identifiant dans l'une d'elles une bande attribuable sans ambiguïté à une vibration de symétrie connue. La vibration bien connue $\nu_s S{=}O_2$ a permis d'associer la

polarisation π à la symétrie A_u. La présence de la vibration $\nu_a S{=}O_2$ (B_u) dans la, série des bandes σ constitue une vérification.

Nous discuterons successivement les vibrations du groupe OH puis celles du squelette.

(1) *Vibrations du groupe OH.* Quatre composantes cristallines de chaque vibration ν, δ ou γ sont attendues. Pour les vibrations de valence, ce sont: $\nu_a OH(B_u)$ et $\nu_s OH(A_u)$ en infrarouge, $\nu_a OH(B_g)$ et $\nu_s OH(A_g)$ en Raman.

Vibrations de valence νOH: deux maximums se dessinent sur la bande d'absorption intense vers 3000 cm^{-1} de l'acide H_2SO_4. Les spectres en lumière polarisée montrent nettement la symétrie B_u de la bande de plus haute fréquence (3092 cm^{-1}) que nous attribuons à la vibration ν_aOH. Bien que le caractère A_u de l'autre bande, à 2980 cm^{-1}, ne soit pas aussi clairement établi, à cause de sa forte intensité, nous l'associons à la vibration ν_sOH.

Un comportement semblable des bandes de l'acide deutérié permet d'identifier les vibrations $\nu_a OD(B_u)$ à 2380 cm^{-1} et $\nu_s OD(A_u)$ à 2260 cm^{-1}, avec des rapports isotopiques de 1,30 et 1,32.

La bande Raman de l'acide H_2SO_4, située à 2986 cm^{-1}, est attribuée à la vibration $\nu_s OH(A_g)$ en raison de son déplacement à 2266 cm^{-1} par la substitution isotopique et de sa proximité de la vibration $\nu_s OH(A_u)$.

Le couplage intramoléculaire des vibrations νOH ou νOD se manifeste donc par un éclatement de 112 à 120 cm^{-1} entre les composantes cristallines A_u et B_u, tandis que leur couplage intermoléculaire se traduit par un écart de 6 cm^{-1} entre les composantes A_u et A_g.

Deux cristaux mixtes contenant, l'un 5% de l'acide H_2SO_4 et 95% de l'acide D_2SO_4, l'autre les proportions inverses des deux acides, ont permis d'identifier respectivement les vibrations νOH et νOD découplées aux fréquences, 3030 et 2282 cm^{-1}, compatibles avec l'attribution des vibrations couplées.

La bande de l'acide H_2SO_4, mise en évidence vers 3150 cm^{-1} (Fig. 1a), est attribuée à une combinaison ainsi que toutes les bandes de faible intensité situées entre 4000 et 1600 cm^{-1} dans les spectres infrarouge des deux acides. Deux d'entre elles, centrées vers 2410 cm^{-1} (H_2SO_4) et 1820 cm^{-1} (D_2SO_4), ont été précédemment attribuées aux vibrations ν_sOH et ν_sOD, les fréquences 2980 et 2280 cm^{-1} étant reliées aux modes ν_aOH et ν_aOD [2]. La polarisation infrarouge de ces bandes (Fig. 1) et surtout l'absence de bande découplée, devant apparaître vers 2690 cm^{-1} pour νOH et 2050 cm^{-1} pour νOD, permettent de récuser cette interprétation. Quelques possibilités de combinaisons sont proposées, pour les deux premières, dans le Tableau 2, elles font apparaître une participation des vibrations δOH et δOD qui peut expliquer l'effet isotopique observé.

Vibrations de déformation δOH: nous attribuons les fréquences 1238 et 942 cm^{-1} de deux bandes de même polarisation σ dans les spectres des deux espèces isotopiques aux vibrations δ_aOH et δ_aOD de symétrie B_u. Le rapport des fréquences, de 1,31, est le même que celui des vibrations δOH et δOD de type g observées en Raman à 1237 et 946 cm^{-1}.

L'effet du couplage intermoléculaire est surtout sensible pour les vibrations δOD avec un éclatement u–g de 4 cm^{-1}, écart réduit à 1 cm^{-1} pour les vibrations δOH.

Les modes δ_sOH et δ_sOD sont les seules vibrations A_u que nous n'ayons pas identifiées, nous avons donc appliqué la règle de TELLER–REDLICH [5]* à ce type de symétrie en essayant différentes possibilités pour ces vibrations. Le meilleur accord (à 3% près) est obtenu en supposant que les vibrations δ_sOH et δ_aOH (1238 cm^{-1}) sont confondues ainsi que les vibrations δ_sOD et $\nu_s SO_2$ (908 cm^{-1}). Le couplage intramoléculaire des seules vibrations δOD, ainsi mis en évidence, pourrait s'établir par l'intermédiaire des vibrations νSO_2 dont les fréquences sont voisines.

La fréquence 1247 cm^{-1} de la vibration δOH non couplée dans les cristaux mixtes isotopiques est supérieure de 9 cm^{-1} à celle de l'acide H_2SO_4. L'écart de fréquence observé peut s'expliquer par l'interaction des vibrations δOH et $\nu S{=}O_2$ de l'acide H_2SO_4, situées dans le même domaine de fréquences.

L'hypothèse [2], selon laquelle la bande δ_sOH serait masquée par celle de $\nu_s S{=}O_2$ (1170 cm^{-1}) situerait la vibration δOH découplée à une fréquence d'environ 1205 cm^{-1} inconciliable avec la fréquence observée.

Vibrations de déformation γOH: nous faisons correspondre les fréquences 620 et 479 cm^{-1} de deux bandes de même polarisation π dans les spectres des deux acides aux vibrations γ_sOH et γ_sOD de type A_u et les fréquences 647 et 454 cm^{-1} de deux bandes σ, voisines des premières, aux vibrations γ_aOH et γ_aOD de type B_u. Les rapports isotopiques, de 1,29 et 1,42, ainsi que la montée des fréquences γOH, de 1,14 et 1,41% entre 230 et 90°K, celle de la vibration δOH s'élevant seulement de 0,8%, sont compatibles avec cette attribution. L'inversion des fréquences γ_a et γ_s par la deutériation peut avoir deux causes: l'interaction des modes γOH et γOD avec ceux des déformations du squelette et le fait que les vibrateurs OH ou OD ne sont pas liés directement dans la molécule.

Les fréquences des vibrations γOH et γOD observées en Raman, à 631 et 462 cm^{-1}, sont intermédiaires ainsi que leur rapport de 1,366.

Comme dans le cas des vibrations de valence, l'existence de trois composantes cristallines γOH ou γOD indique le couplage intramoléculaire et intermoléculaire de ces vibrations.

Les fréquences des vibrations γOH et γOD découplées dans des cristaux isotopiques mixtes sont de 633 et 468 cm^{-1}.

L'attribution [2] des fréquences 518 et 479 cm^{-1}, respectivement aux vibrations γ_sOH et γ_aOH, est en contradiction avec les polarisations σ et π de ces bandes et avec la fréquence de la vibration γOD découplée.

(2) *Vibrations du squelette.* Deux composantes cristallines sont attendues pour chaque vibration moléculaire (A ou B): l'une de type u en infrarouge, l'autre de type g en Raman.

Vibrations de valence du squelette: on identifie aisément les vibrations de valence des groupes $S{=}O_2$ et SO_2, avec des rapports isotopiques inférieurs ou égaux à 1,02 et, parmi celles-ci, les composantes symétriques grâce à leur très forte intensité relative en Raman. Cette attribution concorde avec la polarisation

* Les moments d'inertie de la molécule ont été calculés en supposant la liaison OH . . . O linéaire (la valeur de l'angle SOH ainsi déterminée est de 109° 15′) et la distance OH égale à 1Å.

[5] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, p. 232, D. Van Nostrand. New York (1965).

infrarouge des bandes. La deutériation entraîne un affaiblissement du couplage intramoléculaire des vibrations $\nu S = O$ en réduisant les écarts de fréquences de 225 à 188 cm^{-1}. Ceci s'explique par l'interaction des modes $\nu S{=}O_2$ et δOH de l'acide H_2SO_4 que nous avons signalée précédemment. On prévoyait, comme conséquence de l'effet de masse par deutériation, un abaissement dans le rapport d'environ 1,02 des fréquences des vibrations νSO_2. Or les rapports isotopiques sont de 1 et 1,008 pour les vibrations $\nu_a SO_2$ et $\nu_s SO_2$. Il pourrait y avoir compensation entre l'effet prévu et celui d'une interaction des modes δOD et νSO_2 de l'acide deutérié qui sont situés dans le même domaine de fréquences. Des couplages du même type ont été observés entre les vibrations δOH et νCO_3 du sel $KHCO_3$ [6].

L'effet de corrélation *u–g* atteint 7 cm^{-1} pour les vibrations $\nu_a SO_2$ des deux acides et 4 cm^{-1} pour le mode $\nu_s S{=}O_2$ de l'acide deutérié, il est seulement de 1 cm^{-1} pour les autres vibrations de valence.

Vibrations de déformation du squelette: nous commencerons par les deux vibrations de type B_u prévues. La bande σ à 570 cm^{-1}, de l'acide H_2SO_4 porte, lorsque son intensité est minimale (Fig. 1a), un épaulement à 559 cm^{-1}; les deux bandes σ correspondantes de l'acide deutérié sont bien résolues à 569 et 528 cm^{-1}. Les deux plus basses fréquences, 559 et 528 cm^{-1}, sont affectées aux mouvements de rotation plane $rSO_2(B_u)$ des deux acides car le couplage entre ces vibrations et les modes $\gamma_a OH$ et $\gamma_a OD$ qui justifie le rapport isotopique élevé de 1,058 est, pensons-nous, favorisé par l'orthogonalité [4] des plans SOH et SO_2. La fréquence 570 cm^{-1} de l'acide H_2SO_4 qui présente un rapport isotopique de 1,002 est alors attribuée aux mouvements $rS = O_2(B_u)$ de l'autre groupe. Les fréquences des dernières vibrations de type B_u ainsi identifiées permettent de vérifier la règle de Teller–Redlich pour ce type de symétrie (produit: calc. 2,63, obs. 2,63).

On attend encore trois vibrations de type A_u. La corrélation entre les trois bandes π restantes dans le spectre de chaque espèce isotopique permet d'attribuer respectivement les fréquences 415, 545 et 388 cm^{-1} de l'acide H_2SO_4 aux vibrations de torsion, $\delta S = O_2$ et δSO_2 pour les raisons suivantes. D'une part, l'intensité de la première bande est faible en absorption comme l'on pouvait s'y attendre pour une vibration de torsion qui serait de type A_2 dans la symétrie C_{2v} (Tableau 3). D'autre part, la seconde bande est peu sensible à la deutériation tandis que la dernière présente, au contraire, un rapport isotopique de 1,078. Cet effet isotopique important caractérisant les vibrations δSO_2 s'explique, comme dans le cas des vibrations rSO_2 qui s'exécutent dans le même plan, par un couplage avec les vibrations $\gamma_s OH$ ou $\gamma_s OD$.

Nous faisons correspondre facilement aux cinq vibrations précédentes les composantes Raman du type *g*. Les rapports isotopiques sont sensiblement les mêmes qu'en infrarouge, en particulier pour la bande Raman à 558 cm^{-1} très bien résolue contrairement à la bande infrarouge correspondante. L'attribution de la fréquence de 430 cm^{-1} à une vibration de torsion A_g, par analogie avec la fréquence infrarouge voisine, s'accorde avec l'intensité de la raie Raman.

L'effet de corrélation se manifeste par des éclatements *u–g* de 7 à 15 cm^{-1} pour

[6] G. LUCAZEAU et A. NOVAK, *J. Raman Spectry.* **1**, 573 (1973).

quatre des vibrations de l'acide H_2SO_4 et de 1 cm^{-1} pour les vibrations rSO_2. Des effets de cristal semblables s'observent pour l'acide deutérié.

Dans les travaux antérieurs [2], le doublet 573–548 cm^{-1} a été associé aux vibrations $\delta S{=}O_2$, les règles de sélection du groupe facteur C_{2h} interdisent un tel dédoublement. L'attribution des fréquences 623 et 412 cm^{-1} aux vibrations $rS{=}O_2$ et rSO_2 de l'acide H_2SO_4, par les mêmes auteurs, est en désaccord avec la polarisation π de ces bandes. Enfin les fréquences 628 et 371 cm^{-1} ont été reliées aux vibrations $rS{=}O_2$ et rSO_2 de l'acide D_2SO_4 [2], or l'intensité de ces bandes, par rapport à celles des autres bandes du spectre, diminue quand le taux de deutériation du cristal isotopique mixte augmente. Il s'agit plutôt des vibrations γOH et δSO_2 de la molécule $HDSO_4$.

C—Vibrations externes. Pour les vibrations externes du cristal de H_2SO_4 dont le groupe spatial est C_{2h}^6, nous attendons trois bandes en infrarouge $(1A_u + 2B_u)$ correspondant à trois modes R' et six bandes en Raman $(2A_g + 4B_g)$ pour trois autres modes R' et les trois vibrations T' (Tableau 1).

En infrarouge (Fig. 3), on observe deux bandes situées à 170 et 105 cm^{-1} pour l'acide H_2SO_4. En l'absence des mesures du dichroïsme, nous ne pouvons pas distinguer les types de symétrie A_u et B_u et les rapports des fréquences isotopiques de 1,024 et 1,019 sont trop voisins pour permettre d'identifier les axes de libration correspondants à partir des moments principaux d'inertie des molécules. Les rapports isotopiques prévus pour les modes R' sont de 1,029 pour l'axe principal b et compris entre 1,039 et 1,014 pour les deux autres axes principaux car la substitution de l'hydrogène par le deutérium provoque une rotation de ces axes de 26° autour de l'axe b. La valeur calculée pour les modes T', à partir des masses des molécules, est de 1,01.

Des considérations de symétrie, cependant, indiquent que la seule libration de type A_u s'effectue nécessairement autour de l'axe b. Ce mouvement, comme la vibration de torsion, appartiendrait au type de symétrie A_2 dans le cas de la symétrie C_{2v} de la molécule d'acide H_2SO_4 (Tableau 3). On attend donc, pour ce mouvement, une bande de faible intensité en infrarouge. Par conséquent la bande faible observée à 105 cm^{-1} peut correspondre soit à cette libration, soit à une libration de type B_u, tandis que la bande très intense à 170 cm^{-1} est certainement due à une libration de type B_u.

Le spectre Raman de basse fréquence présente trois bandes à 155, 145 et 118 cm^{-1} (Fig. 3). La position de ces bandes dans l'intervalle des deux fréquences R' infrarouge et leurs déplacements isotopiques de 1,033, 1,014 et 1,017 justifient leur attribution aux trois librations R' attendues sans que l'on puisse distinguer les types A_g et B_g.

Vibrations de la liaison hydrogène: l'analyse des vibrations externes montre que les librations R' mettent en jeu les vibrations des liaisons hydrogène OH · · · O. Rappelons que les liaisons OH · · · O sont symétriques par rapport à l'axe b du cristal et inclinées de 75° sur cet axe. Il s'ensuit que la libration s'exécutant autour d'un axe perpendiculaire aux directions des liaisons OH · · · O, par conséquent à l'axe b, implique une contribution importante des vibrations de valence νOH · · · O. Nous faisons correspondre ce mouvement à la bande B_u à 170 cm^{-1} en raison de sa forte intensité et de sa fréquence élevée.

L'autre libration de type B_u s'effectue alors autour d'un axe, perpendiculaire au précédent et à l'axe b, c'est-à-dire très voisin des directions des liaisons OH · · ·O . Ce mouvement entraîne presque uniquement une déformation des liaisons hydrogène et correspond sans doute à la bande faible à 105 cm^{-1}.

La bande A_u, relative à la libration autour de l'axe b qui engendre principalement des déformations des liaisons hydrogène, peut être masquée par l'une des bandes B_u.

Les vibrations de translation T', par contre, ne mettent pas en jeu les liaisons hydrogène OH · · · O mais représentent des antitranslations des feuillets puisque les molécules d'un même feuillet sont en phase dans le réseau cristallin. On peut donc supposer que les fréquences de ces mouvements sont nettement inférieures à celles des librations. Les bandes Raman correspondantes ne sont pas observées soit parce que leurs fréquences sont inférieures à 50 cm^{-1}, soit par suite de la trop faible intensité relative qui caractérise fréquemment les vibrations purement T' en diffusion.

IV—Comparaison entre le squelette de l'acide sulfurique et l'ion SO_4^{2-}

Afin d'examiner l'influence de l'abaissement de la symétrie du groupe SO_4 sur son spectre de vibration, nous avons comparé, dans le Tableau 3, les fréquences (moyennes des fréquences cristallines correspondantes) des vibrations du squelette de l'acide sulfurique à celles de l'ion SO_4^{2-} du sulfate de potassium. Cet ion SO_4^{2-}, bien qu'il soit sur un site C_s, a une symétrie très voisine de la symétrie T_d avec des longueurs SO comprises entre 1,459 et 1,473 Å et des angles OSO de 109°, 5 ± 0°, 5 [7].

Contrairement aux fréquences des vibrations de valence, celles des déformations du groupe SO_4 sont peu perturbées par l'abaissement de sa symétrie de T_d à C_{2v}. Les éclatements des niveaux F_2 et E dans la symétrie C_{2v} sont seulement de 26 et 29 cm^{-1} respectivement, ils sont nettement inférieurs à l'écart de 152 cm^{-1} qui existe entre les fréquences moyennes des deux niveaux, écart semblable à celui des mêmes niveaux dans la symétrie T_d (151 cm^{-1}).

Nous avons évalué les constantes de force de liaison (f_r) de déformation angulaire (f_α) et d'interaction (f_{rr}), en mdyne $Å^{-1}$, en isolant les groupes S=O_2 et SO_2.

Groupement S=O_2: $f_r = 10{,}23$ $\quad f_{rr} = -0{,}29$ $\quad f_\alpha = 0{,}93$

Groupement SO_2 : $f_r = 5{,}66$ $\quad f_{rr} = -0{,}13$ $\quad f_\alpha = 0{,}50$

La valeur de la constante de force G.V.F.F. publiée pour l'ion SO_4^{2-} [8] est intermédiaire: $f_r = 7{,}34$ avec $f_{rr} = 0{,}58$.

Les valeurs des constantes de force du groupement S=O_2 de l'acide sulfurique ainsi estimées sont proches de celles qui ont été calculées pour le chlorure de sulfuryle [9] dont le groupement SO_2 a une configuration très voisine (SO = 1,43 Å; OSO = 119°, 8): $f_r = 10{,}53$ $f_{rr} = -0{,}19$ $f_\alpha = 0{,}78$.

---

[7] J. A. MCGINNETY, *Acta Cryst.* **B28,** 2845 (1972).
[8] B. KREBS, A. MULLER et A. FADINI, *J. Mol. Spectry.* **24,** 180 (1967).
[9] M. PFEIFFER, *Z. Phys. Chem.* **240,** 380 (1969).

V—Liaison hydrogène

Distance O · · · O. La valeur 3030 cm^{-1} de la fréquence νOH du cristal isotopique mixte suggère une distance O · · · O plus élevée que la distance de 2,62 Å calculée à partir des données cristallographiques [4]. En effet, dans la corrélation [10] entre les distances O · · · O et les fréquences νOH, cette fréquence place l'acide sulfurique entre l'acide α-oxalique anhydre (O · · · O = 2,71 Å [11], νOH = 3070 cm^{-1} [12]) et l'acide acétique (O · · · O = 2,63 Å [13], νOH = 2850 cm^{-1} [14]). Il en est de même si l'on considère le déplacement relatif $\nu_{gaz} - \nu_{cristal}/\nu_{gaz}$ de la fréquence νOH qui est d'environ 12% pour α-$(COOH)_2$ (ν_{gaz} = 3485 cm^{-1} [15]), 16% pour H_2SO_4 (ν_{gaz} = 3610 cm^{-1} [16]) et 20% pour CH_3COOH (ν_{gaz} = 3583 cm^{-1} [17]). De plus, le rapport des fréquences isotopiques νOH/νOD = 1,33 de l'acide sulfurique cristallisé est le même que celui de l'acide α-$(COOH)_2$ [12] et se situe entre la valeur 1,34 [16] relative aux molécules libres d'acide sulfurique à l'état gazeux et celle de l'acide acétique égale à 1,31 [14].

Nous pensons donc que la distance O · · · O doit avoir une valeur voisine de 2,68 Å.

Profil de la bande νOH. La bande d'absorption νOH est la plus intense du spectre infrarouge. Dans le spectre du cristal à 230°K, la bande est dissymétrique avec un maximum d'absorption à 3040 cm^{-1} et une largeur à mi-hauteur $\nu_{1/2}$ de 330 cm^{-1}. Quand on refroidit le cristal à 90°K, la bande se rétrécit ($\nu_{1/2}$ = 190 cm^{-1}) et présente deux maximums à 3092 et 2980 cm^{-1} accentuant sa dissymétrie. La bande νOD de l'acide D_2SO_4 à 90°K a deux composantes mieux résolues et une largeur $\nu_{1/2}$ réduite à 55 cm^{-1} par composante. Enfin, la largeur de la bande νOH découplée du cristal isotopique mixte à 90°K devient simple et encore plus fine avec $\nu_{1/2}$ = 30 cm^{-1}. Ces résultats permettent de conclure que la structure de la bande νOH de l'acide H_2SO_4 est due principalement au couplage intramoléculaire tandis que la largeur de cette bande est due, en grande partie, au couplage intermoléculaire.

La largeur intrinsèque $\nu_{1/2}$ de la bande νOH découplée peut également être réduite (1) de 30 à 15 cm^{-1} par l'abaissement de la température de 90 à 30°K (2) de 30 à 24 cm^{-1} par la deutériation. On peut en conclure, comme pour d'autres systèmes contenant des liaisons hydrogène, que l'anharmonicité importante du vibrateur OH semble le principal responsable de la largeur de la bande.

Signalons également que la raie Raman correspondant à la vibration ν_sOH a une faible intensité et une largeur $\nu_{1/2}$ de 20 cm^{-1} seulement à 90°K, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur bien inférieur à celui de la largeur de la bande d'absorption. Son comportement est semblable à celui de la bande νOH découplée en infrarouge:

---

[10] A. Novak, *Structure and Bonding* **18**, 177 (1974).
[11] E. G. Cox, M. W. Dougill et G. A. Jeffrey, *J. Chem. Soc.* 4854 (1952).
[12] J. de Villepin et A. Novak, à paraître.
[13] I. Nahringbauer, *Acta Chem. Scand.* **24**, 453 (1970).
[14] M. Haurie et A. Novak, *Spectrochim. Acta* **21**, 1217 (1965).
[15] J. Adams et H. Kim, *Spectrochim. Acta* **29A**, 675 (1973).
[16] S. M. Chackalackal et F. E. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 723 (1966).
[17] M. Haurie et A. Novak, *J. Chim. Phys.* **62**, 137 (1965).

sa largeur $\nu_{1/2}$ se réduit à 13 cm^{-1} lorsque l'on refroidit le cristal à 30°K et à 18 cm^{-1} après la deutériation.

CONCLUSIONS

La symétrie du cristal d'acide H_2SO_4 est celle du groupe spatial C_{2h}^6.

Les quinze vibrations intramoléculaires des cristaux H_2SO_4 et D_2SO_4 ont été identifiées. Les différences les plus importantes entre l'attribution proposée et celle de GIGUÈRE et SAVOIE [2] concernent les vibrations νOH et νOD et celles de déformation du squelette.

La comparaison des fréquences du tétraèdre SO_4 de symétrie T_d dans l'ion SO_4^{2-} et de symétrie C_{2v} dans H_2SO_4 montre que cet abaissement de symétrie affecte peu les vibrations de déformation puisque les éclatements des niveaux dégénérés F_2 et E se limitent à 26 et 29 cm^{-1}.

L'effet de corrélation du cristal se manifeste sur presque toutes les vibrations avec des écarts u–g atteignant 15 cm^{-1} pour la vibration de torsion.

Les six librations R' ont été identifiées et mettent en jeu les liaisons hydrogène OH · · · O. La vibration de valence νOH · · · O correspond à la libration R' à 170 cm^{-1}.

La liaison hydrogène OH · · · O est moyennement forte comme le montrent l'abaissement relatif de 16% de la fréquence νOH et le rapport νOH/νOD = 1,33. La distance O · · · O proposée (2,68 Å) est supérieure à celle donnée par rayons X (2,62 Å).

La largeur de la bande infrarouge νOH est due essentiellement aux couplages intra- et intermoléculaire ainsi qu'à l'anharmonicité des vibrateurs OH.